

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-137593

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int. CL <sup>6</sup>	識別記号	P I
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02 J
27/18	Z A B	27/18 Z A B A

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平8-318643	(71) 出願人	000215800 テイカ株式会社 大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号
(22) 出願日	平成8年(1996)11月13日	(72) 発明者	岸江 輝雄 岡山県岡山市西幸西1072番地 テイカ株式会社岡山研究所内
		(72) 発明者	黒瀬 雅弘 岡山県岡山市西幸西1072番地 テイカ株式会社岡山研究所内
		(72) 発明者	奥山 裕章 岡山県岡山市西幸西1072番地 テイカ株式会社岡山研究所内
		(74) 代理人	弁理士 三輪 鐵雄

(54) 【発明の名称】 高光触媒活性アナタース形微粒子酸化チタンおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 光触媒活性の優れたアナタース形微粒子酸化チタンおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 リン原子を酸化チタン粒子内に含有させて高光触媒活性アナタース形微粒子酸化チタンを構成する。リン酸、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウムなどの水溶性リン化合物の水溶液と硫酸チタン、塩化チタンなどの熱加水分解可能なチタン化合物の水溶液とを混合した後、熱加水分解して得られる生成物を中和、ろ過、水洗、乾燥、焼成して高光触媒活性アナタース形微粒子酸化チタンを製造する。

1

(2)

特開平10-137593

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リン原子を酸化チタン粒子内に含有してなることを特徴とする高光触媒活性アナタース形微粒子酸化チタン。

【請求項2】 酸化チタンの重量に対して1～6重量%のリン原子を酸化チタン粒子内に含有し、比表面積が30～150 m<sup>2</sup>/gであることを特徴とする請求項1記載の高光触媒活性アナタース形微粒子酸化チタン。

【請求項3】 水溶性リン化合物の水溶液と熱加水分解可能なチタン化合物の水溶液とを混合した後、熱加水分解して得られる生成物を中和、ろ過、水洗、乾燥、焼成することを特徴とする請求項1または2記載の高光触媒活性アナタース形微粒子酸化チタンの製造方法。

【請求項4】 熱加水分解可能なチタン化合物が硫酸チタンまたは塩化チタンであり、焼成を500～900℃で行うことを特徴とする請求項3記載の高光触媒活性アナタース形微粒子酸化チタンの製造方法。

【請求項5】 水溶性リン化合物が、リン酸、ヘキサメタリン酸ナトリウムまたはピロリン酸カリウムである請求項3または4記載の高光触媒活性アナタース形微粒子酸化チタンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高光触媒活性アナタース形微粒子酸化チタン、すなわち、光触媒活性が優れたアナタース形微粒子酸化チタンおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 酸化チタンにそのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射すると、酸化チタンが励起されて伝導帯に電子を生じ、価電子帯に正孔を生じる。この光励起により生じた電子の持つ強い還元力や正孔の持つ強い酸化力を利用した光触媒反応が近年盛んに研究されている。

【0003】 この光触媒反応は、既に水の分解、食用油、醤油、タバコ（煙草）のヤニなどの生活環境から生ずる有機化合物の除去・浄化、アンモニア、アルデヒド類、アミン類、メルカプト類などの生活環境および地球環境より生じる悪臭の脱臭、工業排水中に含まれる微量の染料、糖類などの除去・浄化、細菌、放線菌、菌類、藻類などの殺菌・殺藻などに利用されている。

【0004】 この酸化チタンの製造にあたって、これまで採用されてきた方法は、大別すると気相法と液相法になり、前者の気相法としては、たとえば塩化チタンを高温で分解酸化して酸化チタンを製造する方法が採用され、後者の液相法としては、たとえば硫酸チタン、塩化チタンなどのチタン化合物を加水分解または中和し、焼成して酸化チタンを製造する方法が採用されている。また、液相法としては、チタンアルコキシドを加水分解して酸化チタンを製造する方法も採用されている。

【0005】 そして、これらの方法によって製造された酸化チタンが光触媒に供されるが、光触媒活性面から、それらを評価すると、次の①～③に示す通りである。

【0006】 ① 気相法で製造された酸化チタンは、光触媒活性の優れたアナタース形結晶ではなく、ルチル形結晶とアナタース形結晶とが混合した酸化チタンであり、光触媒活性が低い。

【0007】 ② 硫酸チタンまたは塩化チタンを用いて液相法で製造された酸化チタンは、焼成条件など適切な条件設定によりアナタース形微粒子酸化チタンの製造が可能であるが、粒子内または粒子表面に欠陥が生じやすく、光触媒活性が低い。この欠陥を解消するため、一般に高温で焼成する方法が採用されているが、その焼成によって結晶構造がルチル形に転移するため、光触媒活性が低くなる。

【0008】 ③ チタンアルコキシドを用いて液相法で製造された酸化チタンは、無定形や、ルチル形とアナタース形との混合物になり、光触媒活性が低い。無定形の酸化チタンからアナタース形微粒子酸化チタンを得るには、無定形の酸化チタンを低温で焼成する方法が知られているが、この場合の酸化チタンは高純度であるためにルチル化転移を起こしやすいので、アナタース形結晶構造を維持していくためには、より低温での焼成が必要である。しかし、低温で焼成すると粒子内または粒子表面に欠陥が生じやすくなり、光触媒活性が低くなる。

【0009】 上記のように、従来の方により製造された酸化チタンは、ある程度の光触媒活性を有しているものの、十分に満足できるものとはいえず、より光触媒活性が優れた酸化チタンが求められている。

【0010】 そのため、酸化チタンに金属担持または金属ドーピングさせることによって光触媒活性を向上させる検討が行なわれている。

【0011】 たとえば、特公平3-39739号公報には、水の光分解用触媒として酸化チタン粒子にニオブをドーピング処理し、さらに該粒子表面にRuO<sub>2</sub>を含有させた光触媒が開示されている。また、特開平6-39285号公報には、酸化チタンの粒子表面に酸化鉄を担持固定させた光触媒が開示されている。さらに、特公平7-59294号公報には、金を添着した酸化チタンを脱臭光触媒として利用する脱臭方法が開示されている。

【0012】 また、特開平8-182934号公報には、カリウム化合物を酸化チタン粒子の内部および/またはその表面に含有させた酸化チタンとその製造方法が開示されている。この方法によれば、高温での焼成が可能で、高温下でも光触媒活性の劣化が少なくなり、ある程度光触媒活性の向上した酸化チタンが得られるものの、それでも十分に満足できるものとはいえなかった。

【0013】 上記のように、酸化チタンの粒子表面への金属のドーピング、添着や、酸化チタンへの他の化合物

3

の拘持などにより、光触媒活性を向上させる方法が提案されているが、それらのいずれも十分に満足できるものとはいえなかった。また、それらの処理によっては酸化チタンが着色され、用途が限定されてしまうという問題が生じることもあった。

【0014】そのため、酸化チタン自体の光触媒活性を向上させることも検討されている。たとえば、焼成処理した酸化チタンに関しては特公平5-87296号公報に光触媒活性を向上させる方法が開示され、チタンアルコキンドを加水分解したチタン酸化物に関しては特開平5-17153号公報に光触媒活性を向上させる方法が開示されている。しかしながら、これらの方法によって得られる光触媒活性も、十分に満足できるものとはいえなかった。

【0015】また、特開平5-163022号公報には、硫酸チタニルを170℃以上において、該温度の飽和蒸気圧以上の圧力下で加水分解し、得られた含水酸化チタンを焼成して球状アナタース形酸化チタンを製造する方法が開示されている。しかしながら、この方法によって得られた球状アナタース形酸化チタンは、粒子径が0.1~5μmであって、比表面積が小さく、光触媒活性が低いという問題があった。

【0016】さらに、特開平6-293519号公報には、硫酸チタニルを加水分解して得られる酸化チタン微粒子の懸濁液を100℃以上で水熱処理して微粒子を結晶成長させ、アナタース形酸化チタンを製造する方法が開示されている。しかしながら、この方法によって得られたアナタース形酸化チタンも、光触媒活性が十分に満足できるものとはいえなかった。

【0017】また、特開平7-819号公報には、ルチル形酸化チタンを含有した酸化チタンの懸濁液を100℃以上で水熱処理した触媒用酸化チタンが開示されている。しかしながら、この酸化チタンも、ルチル形酸化チタンが混在しているため、光触媒活性が低いという問題があった。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決し、光触媒活性の優れた酸化チタンを提供することを目的とする。

【0019】ここで、光触媒活性の優れた酸化チタンを得るための条件と従来技術の問題点を整理して再度説明すると、次の通りである。

【0020】光触媒活性の優れた酸化チタンを得るためには、次の①~③に示す条件が必要であると考えられる。

【0021】① 励起により生成された正孔と電子の再結合は粒子内や結晶粒子の表面に存在する欠陥などで起こると考えられていることから、このような欠陥を少なくし、再結合中心を少なくする必要がある。

【0022】② 酸化チタン自体の表面吸着量を多くす

(3)

特開平10-137593

4

る。酸化チタンの吸着サイトの性質に大きな相違がなければ、酸化チタン粒子の表面積が大きいほど光触媒活性が高くなる。

【0023】③ 結晶形をアナタース形にする。ルチル形酸化チタンのバンドギャップが3.0eVに対してアナタース形酸化チタンのバンドギャップは3.2eVであり、アナタース形酸化チタンの方が0.2eVだけ高い。そのため、アナタース形は光触媒活性が高く、ルチル形は光触媒活性が低い。

10 【0024】このように、光触媒活性の優れた酸化チタンを得るためには、欠陥を減らして再結合中心を少なくするため高温で焼成し、かつ、いかにアナタース形構造および大きな比表面積を持ち得るようにさせるかが重要である。

【0025】これに対して、従来の酸化チタンの製造方法は、次の④~⑥に示すような問題点を有している。

20 【0026】④ 通常、硫酸チタニル、塩化チタン、チタンアルコキンドなどを加水分解させてメタチタン酸またはオルソチタン酸を生成させると、アナタース形、無定形またはそれらが混合した含水酸化チタンまたは水酸化チタンが得られる。これらは比表面積が200~300m<sup>2</sup>/gと大きいのが、多少の光触媒活性はあるものの、優れたレベルに達しているとは言えない。

【0027】⑤ そのため、含水酸化チタンまたは水酸化チタンの粒子内または粒子表面に存在する欠陥などに起因する再結合中心を少なくする目的で、高温で焼成することが考えられる。しかし、この焼成により同時に結晶成長も起こるので、粒子の表面積が減少し、光触媒活性が低下する。

30 【0028】⑥ また、焼成温度が高いと光触媒活性の高いアナタース形から光触媒活性の低いルチル形への結晶転移が起こる。従って、光触媒活性の面では不満足なものになってしまう。

【0029】⑦ さらに、それらの回避策として、加水分解時に水熱処理することにより含水酸化チタンを生成させる方法もあるが、水存在下のため析出した含水酸化チタンの微結晶の表面にさらに含水酸化チタンが析出し、その結果、粒子径が大きくなり、表面積の小さいアナタース形酸化チタンになってしまう。このアナタース形酸化チタンは、400~900℃の高温で熱処理しても、粒子の粗大化などは起こさないが、もともと粒子径が大きく表面積が小さいものであるため、光触媒活性の面では満足できるものとはならない。

【0030】このように、従来の酸化チタンの製造方法では、光触媒活性の優れた酸化チタンが得られず、光触媒活性の優れた酸化チタンの出現が望まれている。

【0031】従って、本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決し、光触媒活性の優れた酸化チタンを提供することを目的とする。

50 【0032】

5

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、リン原子を酸化チタンの粒子内に含有させることによって、光触媒活性の優れたアナタース形微粒子酸化チタンが得られることを見出した。

【0033】また、本発明者らは、上記アナタース形微粒子酸化チタンの製造方法として、水溶性リン化合物の水溶液と硫酸チタニル、塩化チタンなどの熱加水分解可能なチタン化合物の水溶液とを混合した後、熱加水分解して得られる生成物を、ろ過、水洗、乾燥し、ついで焼成する方法を見出した。

【0034】

【発明の実施の形態】つぎに、本発明をより詳細に説明する。本発明の製造方法は、水溶性リン化合物の水溶液と硫酸チタニル、塩化チタンなどの熱加水分解可能なチタン化合物の水溶液とを混合した後、熱加水分解する方法である。この方法における反応機構の詳細は、現在のところ明らかではないが、最終的にリン原子を酸化チタンの粒子内に含有したものが反応生成物として得られる。

【0035】熱加水分解反応における硫酸チタニル水溶液の酸化チタン換算濃度は $20 \sim 150 \text{ g/l}$ 、特に $40 \sim 100 \text{ g/l}$ が好ましい。硫酸チタニル水溶液の酸化チタン換算濃度が $20 \text{ g/l}$ より低い場合は、生産性が低くなり、また硫酸チタニル水溶液の酸化チタン換算濃度が $150 \text{ g/l}$ より高い場合は、熱加水分解速度が遅くなるため、反応に長時間を要するようになるおそれがある。

【0036】また、塩化チタン水溶液の場合も、その酸化チタン換算濃度は $20 \sim 150 \text{ g/l}$ 、特に $40 \sim 100 \text{ g/l}$ が好ましい。塩化チタン水溶液の酸化チタン換算濃度が $20 \text{ g/l}$ より低い場合は、生産性が低くなり、また四塩化チタン水溶液の酸化チタン換算濃度が $150 \text{ g/l}$ より高い場合は、熱加水分解速度が遅くなるため、反応に長時間を要するようになるおそれがある。

【0037】熱加水分解は、 $60^\circ\text{C}$ 以上沸騰点付近までが実施可能であるが、特に沸騰点付近で行うことが好ましい。沸騰点付近における熱加水分解時間としては $2 \sim 4$ 時間が好ましく、 $2$ 時間より短い場合は熱加水分解が充分に行われないおそれがあり、 $4$ 時間より長い場合は既に熱加水分解が終了しているため無駄である。

【0038】得られるアナタース形微粒子酸化チタンにおいて、リン原子の量は酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )の重量に対して $1 \sim 6$ 重量%、特に $2 \sim 5$ 重量%であることが好ましい。このようなアナタース形微粒子酸化チタンにおけるリン原子の量は、反応にあたって使用する水溶性リン化合物の使用量をリン換算で酸化チタンの重量に対して $1 \sim 6$ 重量%、特に $2 \sim 5$ 重量%にしておくことによって達成される。

【0039】従って、得られるアナタース形微粒子酸化

(4)

特開平10-137593

5

チタンにおけるリン原子の量が酸化チタンの重量に対して $1 \sim 6$ 重量%から外れた場合に生じる不都合を、使用する水溶性リン化合物の使用量で説明すると、水溶性リン化合物の使用量がリン換算で酸化チタンの重量に対して $1$ 重量%より少ない場合は、焼成時の粒子成長抑制効果が少なくなって、粒子径が大きくなりやすく、そのため、低温で焼成しなければならないので酸化チタンの粒子内や粒子表面に存在する欠陥を少なくすることができず、その結果、光触媒活性が低くなるおそれがある。また、水溶性リン化合物の使用量がリン換算で酸化チタンの重量に対して $6$ 重量%より多い場合は、熱加水分解後の中和においてゲル化を起し、ろ別分離速度が遅くなり、生産効率を低下させるおそれがある。

【0040】リン化合物は、水溶性であれば特に限定されず、たとえば、リン酸、リン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、トリポリリン酸ナトリウムなどが好ましい。使用するリン化合物の水溶液の濃度は、酸化チタンに対して $1 \sim 6$ 重量%のリンを供給できる範囲であれば特に限定されない。

【0041】リン化合物とチタン化合物との混合をチタン化合物の熱加水分解前にするのは、チタン化合物の熱加水分解後に混合すると、酸化チタンの粒子内にリン原子が含有されずに、リン原子が酸化チタンの粒子表面を被覆して、光触媒活性が低下するからである。つまり、チタン化合物の熱加水分解前にリン化合物とチタン化合物とを混合することによって、酸化チタンの粒子内にリン原子が含有されるようになる。

【0042】熱加水分解後の中和剤としては、アルカリ剤でさえあればいずれも使用可能であるが、特にアンモニア水が好ましい。また、熱加水分解時に同時に尿素を添加して行う尿素中和であってもよい。

【0043】中和剤として水酸化ナトリウム溶液や水酸化カリウム溶液を使用した場合は、残存するナトリウム源、カリウム源が焼成時のリン原子による粒子成長抑制効果を阻害し、粒子成長を引き起こし、光触媒活性を低下させる原因になる。そのため、ろ別分離の際にそれらを充分に除去することが必要である。たとえば、特開平8-182934号公報に開示のようにカリウム化合物が酸化チタン粒子内や粒子表面に含有されている場合

に、リン原子が酸化チタン粒子内に含有されると、そのカリウム化合物によって焼成時のリン原子による粒子成長抑制効果が阻害され、粒子成長を引き起こし、得られる酸化チタンは光触媒活性が低いものになってしまう。

【0044】ろ過して得られたウェットケーキは $110^\circ\text{C}$ で $24$ 時間程度乾燥するのが好ましく、乾燥ケーキの焼成は $500 \sim 900^\circ\text{C}$ 、特に $600 \sim 800^\circ\text{C}$ で行うのが好ましい。つまり、本発明の場合は、このような高温で焼成しても、酸化チタンの粒子内に含有されたリン原子により酸化チタンの粒子成長が抑制され、かつ、ルチル形への転移も抑制され、比表面積の大きい、アナタ

7

ース形微粒子酸化チタンが得られるようになる。焼成温度が500℃より低い場合は、アナターズ形結晶に成長しきれず、酸化チタンの粒子内や粒子表面に欠陥が生じやすくなる。また、焼成温度が900℃より高い場合は、酸化チタンが粒子成長を起こして、比表面積の小さいものとなり、同時にルチル形への結晶転移を起こし、光触媒活性が大幅に低下するおそれがある。

【0045】焼成後の粉碎は、たとえば、ジョー・クラッシャー、フェザー・ミル、ジェット・ミルなどの乾式粉碎機や、コロイド・ミル、サイド・グラインダーミルなどの湿式粉碎機を用いて行うのが好ましいが、特にそれらに限定されることはない。

【0046】本発明によれば、表面積タイプの酸化チタン（すなわち、粒子内にリン原子を含有せず、リン化合物が酸化チタンの表面を被覆するタイプの酸化チタン）に比べて、光触媒活性が優れた酸化チタンを提供でき、光触媒用途では処理時間の短縮、適用用途の拡大、経済性の向上などが期待される。また、本発明の高光触媒活性アナターズ形微粒子酸化チタンをたとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリエステル、ニトロセルロース、アセチルセルロースなどの樹脂に添加することにより、それらの樹脂の光劣化を促進することができるものと期待される。

【0047】

【実施例】つぎに、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の実施例などにおいて、濃度などを示す％は重量％である。

【0048】実施例1

内容積1リットルの容器内に水634mlを入れ、かきまぜながらその中にヘキサメタリン酸ナトリウム（P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>として69.6％）3.02g（P/TiO<sub>2</sub>=3.05％）を添加し溶解させた。続いて硫酸チタンル水溶液116.2ml（TiO<sub>2</sub>濃度：258.3g/l）を添加し、反応系のTiO<sub>2</sub>濃度を40g/lとした。10分間常温でかきまぜた後、加熱し、20分間で沸騰点まで昇温させ、そのまま2時間沸騰状態を維持し、熱加水分解を行った。沸騰2時間後の懸濁液のpHは0.6であった。懸濁液を70℃まで冷却し、28％アンモニア水でpH6.0に調整した。なお、上記のP/TiO<sub>2</sub>は酸化チタンの重量に対するリン原子の重量％を簡略化して示しており、これは以後の実施例、比較例などにおいても同様である。

【0049】つぎに、アドバンテック社製のNo. 5Cのろ紙1枚を敷いた直径19.5cmのヌッチェ（ブナーロート）を用いて吸引ろ過し、ヌッチェ上の液体がなくなった後、直ちに水750mlを追加し、引き続き吸引ろ過を行った。

【0050】得られたケーキを110℃で24時間乾燥した後、700℃で2時間焼成した。得られた焼成物を

(5)

特開平10-137593

8

放冷後、ジェット・ミルを用いて粉碎し、白色の微粉体を得た。

【0051】得られた微粉体を粉末X線回折により分析した結果、得られた微粉体はアナターズ形酸化チタンのパターンを示した。また、表面積測定装置（湯浅アイオニクス社製、マルチゾーブ12（商品名））を用いて上記微粉体の比表面積を測定したところ、上記微粉体の比表面積は88m<sup>2</sup>/gであった。さらに、透過型電子顕微鏡により上記微粉体の観察を行ったところ、上記微粉体の平均一次粒子径は約0.02μmであった。

【0052】得られた微粉体の組成を蛍光X線回折により分析した結果、TiO<sub>2</sub>：96.9％、P：3.1％であった。この微粉体は、後記の表1に記載の通り、優れた光触媒活性を示した。

【0053】実施例2

ヘキサメタリン酸ナトリウムをリン酸（P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>として61.6％）に変え、その添加量を3.41g（P/TiO<sub>2</sub>=3.05％）にした以外は、実施例1と同様の処理を行った。

【0054】得られた微粉体を粉末X線回折により分析した結果、得られた微粉体はアナターズ形酸化チタンのパターンを示した。また、得られた微粉体の比表面積測定および透過型電子顕微鏡による観察を実施例1と同様に行ったところ、得られた微粉体は比表面積が80m<sup>2</sup>/gであり、平均一次粒子径は約0.02μmであった。

【0055】得られた微粉体の組成を蛍光X線回折により分析した結果、TiO<sub>2</sub>：96.8％、P：3.2％であった。この微粉体は、後記の表1に記載の通り、優れた光触媒活性を示した。

【0056】実施例3

実施例1における水の量を460mlに変え、ヘキサメタリン酸ナトリウムの添加量を7.54g（P/TiO<sub>2</sub>=3.05％）に変え、続いて添加する硫酸チタンル水溶液の添加量を290.3ml（TiO<sub>2</sub>濃度：258.3g/l）に変え、反応系のTiO<sub>2</sub>濃度を100g/lにし、沸騰による熱加水分解時間を4時間に延長し、それ以外は実施例1と同様に熱加水分解し、それ以後、実施例1と同様の処理を行った。

【0057】得られた微粉体を粉末X線回折により分析した結果、得られた微粉体はアナターズ形酸化チタンのパターンを示した。また、得られた微粉体の比表面積測定および透過型電子顕微鏡による観察を実施例1と同様に行ったところ、得られた微粉体の比表面積は92m<sup>2</sup>/gであり、平均一次粒子径は約0.02μmであった。

【0058】得られた微粉体の組成を蛍光X線回折により分析した結果、TiO<sub>2</sub>：96.9％、P：3.1％であった。この微粉体は、後記の表1に記載の通り、優れた光触媒活性を示した。

50

9

## 【0059】実施例4

ヘキサメタリン酸ナトリウムをピロリン酸カリウム(P, O<sub>2</sub>)として42.3%に変え、その添加量を4.96g (P/TiO<sub>2</sub> = 3.05%)にした以外は、実施例1と同様の処理を行った。

【0060】得られた微粉体を粉末X線回折により分析した結果、得られた微粉体はアナタース形酸化チタンのパターンを示した。また、得られた微粉体の比表面積測定および透過型電子顕微鏡による観察を実施例1と同様に行ったところ、得られた微粉体の比表面積は84m<sup>2</sup>/gであり、平均一次粒子径は約0.02μmであった。

【0061】得られた微粉体の組成を蛍光X線回折により分析した結果、TiO<sub>2</sub>:96.5%、P:3.5%であった。この微粉体は、後記の表1に記載の通り、優れた光触媒活性を示した。

## 【0062】実施例5

容器内の水634ml中にヘキサメタリン酸ナトリウム4.31g (P/TiO<sub>2</sub> = 4.36%)を添加して溶解させ、続いて硫酸チタニル水溶液116.2ml (TiO<sub>2</sub>濃度:258.3g/l)を添加し、反応系のTiO<sub>2</sub>濃度を40g/lにし、10分間室温でかきまぜた後、尿素を84.8g添加した。得られた液のpHは0.7であった。また、得られた液をかきまぜながら加熱し1時間で沸騰点まで徐々に昇温させ、そのまま4時間沸騰状態を維持して、熱加水分解を行った。4時間後の懸濁液のpHは6.0になった。その後、ろ過、洗浄を行い、ろ紙上の含水酸化チタンのウェットケーキを取り出した後は、実施例1と同様の処理を行った。

【0063】得られた微粉体を粉末X線回折により分析した結果、得られた微粉体はアナタース形酸化チタンのパターンを示した。また、得られた微粉体の比表面積測定および透過型電子顕微鏡による観察を実施例1と同様に行ったところ、得られた微粉体の比表面積は62m<sup>2</sup>/gであり、平均一次粒子径は約0.03μmであった。

【0064】得られた微粉体の組成を蛍光X線回折により分析した結果、TiO<sub>2</sub>:96.8%、P:3.2%であった。この微粉体は、後記の表1に記載の通り、優れた光触媒活性を示した。

## 【0065】実施例6

ヘキサメタリン酸ナトリウムの添加量を2.16g (P/TiO<sub>2</sub> = 2.18%)に変えた以外は、実施例1と同様の処理を行った。

【0066】得られた微粉体を粉末X線回折により分析した結果、得られた微粉体はアナタース形酸化チタンのパターンを示した。また、得られた微粉体の比表面積測定および透過型電子顕微鏡による観察を実施例1と同様に行ったところ、得られた微粉体の比表面積は78m<sup>2</sup>/gであり、平均一次粒子径は約0.02μmであっ

(5)

特開平10-137593

10

た。

【0067】得られた微粉体の組成を蛍光X線回折により分析した結果、TiO<sub>2</sub>:97.5%、P:2.5%であった。この微粉体は、後記の表1に記載の通り、優れた光触媒活性を示した。

## 【0068】実施例7

容器内の水の量を680mlに変え、硫酸チタニル水溶液を塩化チタン水溶液69.6ml (TiO<sub>2</sub>濃度:430.8g/l)に変えた以外は、実施例1と同様の処理を行った。

【0069】得られた微粉体を粉末X線回折により分析した結果、得られた微粉体はアナタース形酸化チタンのパターンを示した。また、得られた微粉体の比表面積測定および透過型電子顕微鏡による観察を実施例1と同様に行ったところ、得られた微粉体の比表面積は95m<sup>2</sup>/gであり、平均一次粒子径は約0.02μmであった。

【0070】得られた微粉体の組成を蛍光X線回折により分析した結果、TiO<sub>2</sub>:96.9%、P:3.1%であった。この微粉体は、後記の表1に記載の通り、優れた光触媒活性を示した。

## 【0071】実施例8

容器内の水の量を680mlに変え、ヘキサメタリン酸ナトリウムの添加量を4.31g (P/TiO<sub>2</sub> = 4.36%)に変え、さらに硫酸チタニル水溶液を塩化チタン水溶液69.6ml (TiO<sub>2</sub>濃度:430.8g/l)に変えた以外は、実施例1と同様の処理を行った。

【0072】得られた微粉体を粉末X線回折により分析した結果、得られた微粉体はアナタース形酸化チタンのパターンを示した。また、得られた微粉体の比表面積測定および透過型電子顕微鏡による観察を実施例1と同様に行ったところ、得られた微粉体の比表面積は75m<sup>2</sup>/gであり、平均一次粒子径は約0.02μmであった。

【0073】得られた微粉体の組成を蛍光X線回折により分析した結果、TiO<sub>2</sub>:96.8%、P:3.2%であった。この微粉体は、後記の表1に記載の通り、優れた光触媒活性を示した。

## 【0074】実施例9

容器内の水の量を680mlに変え、ヘキサメタリン酸ナトリウムの添加量を2.16g (P/TiO<sub>2</sub> = 2.18%)に変え、硫酸チタニル水溶液を塩化チタン水溶液69.6ml (TiO<sub>2</sub>濃度:430.8g/l)に変えた以外は、実施例1と同様の処理を行った。

【0075】得られた微粉体を粉末X線回折により分析した結果、得られた微粉体はアナタース形酸化チタンのパターンを示した。また、得られた微粉体の比表面積測定および透過型電子顕微鏡による観察を実施例1と同様に行ったところ、得られた微粉体の比表面積は80m<sup>2</sup>/gであり、平均一次粒子径は約0.02μmであっ

11

た。

【0076】得られた微粉体の組成を蛍光X線分析により分析した結果、 $TiO_2$  : 97.5%,  $P$  : 2.5% であった。この微粉体は、後記の表1に記載の通り、優れた光触媒活性を示した。

【0077】比較例1

内容積1リットルの容器内に水634mlを入れ、かきまぜながら硫酸チタン水溶液116.2ml ( $TiO_2$  濃度: 258.3g/l) を添加した後、20分間で沸騰点まで昇温させ、そのまま2時間沸騰状態を維持して熱加水分解を行った。その後、懸濁液を70℃まで冷却し、28%アンモニア水でpH6.0に調整し、以後、実施例1と同様の処理を行った。

【0078】得られた粉体を粉末X線回折により分析した結果、得られた粉体はアナターズ形酸化チタンのパターンを示した。また、得られた粉体の比表面積測定および透過型電子顕微鏡による観察を実施例1と同様に行ったところ、得られた粉体の比表面積は16m<sup>2</sup>/gで、平均一次粒子径は約0.11μmであり、得られた粉体は700℃での焼成により粒子成長を起こし、粒子径が大きくなっていった。この粉体は、後記の表1に記載の通り、低い光触媒活性しか示せなかった。

【0079】比較例2

比較例1と同じ条件で熱加水分解を終了した後、懸濁液を70℃まで冷却し、28%アンモニア水でpH6.0に調整した。得られた懸濁液をろ過、洗浄し、酸化チタンのウェットケーキを取り出した。得られたウェットケーキにヘキサメタリン酸ナトリウム3.02g ( $P/TiO_2 = 3.05\%$ ) を水50mlに溶解した溶液を添加し、混合して、ヘキサメタリン酸ナトリウム添加ケーキを作製した。

【0080】得られたケーキを24時間乾燥した後、700℃で2時間焼成した。得られた焼成物を冷却した後、ジェット・ミルにより粉砕し、白色の粉体を得た。

【0081】得られた粉体を粉末X線回折により分析した結果、得られた粉体はアナターズ形酸化チタンのパターンを示した。また、得られた粉体の比表面積測定および透過型電子顕微鏡による観察を実施例1と同様に行ったところ、得られた粉体の比表面積は12m<sup>2</sup>/gで、平均一次粒子径は0.13μmであり、得られた粉体は700℃での焼成により粒子成長を起こし、粒子径が大きくなっていった。さらに、得られた粉体をX線光電子分析【島津製作所、ESCA850M（商品名）】により粒子表面分析を行った結果、 $TiO_2$  : 61.8%,  $P$  : 38.2%であり、得られた粉体は酸化チタンの粒子表面にかなりのリン酸化物が被覆したものであった。この粉体は、後記の表1に記載の通り、低い光触媒活性しか示せなかった。

【0082】比較例3

ヘキサメタリン酸ナトリウムをリン酸 ( $P, O_2$  として

(7)

特開平10-137593

12

61.6%) に変え、その添加量を3.41g ( $P/TiO_2 = 3.05\%$ ) にした以外は、比較例2と同様の処理を行った。

【0083】得られた粉体を粉末X線回折により分析した結果、得られた粉体はアナターズ形酸化チタンのパターンを示した。また、得られた粉体の比表面積測定を実施例1と同様に行ったところ、比表面積は99m<sup>2</sup>/gであった。さらに、得られた粉体をX線光電子分析【島津製作所製、ESCA850M（商品名）】により粒子表面分析を行った結果、 $TiO_2$  : 62.2%,  $P, O_2$  : 37.8%であり、得られた粉体は酸化チタンの粒子表面にかなりのリン酸化物が被覆したものであった。この粉体は、後記の表1に記載の通り、低い光触媒活性しか示せなかった。

【0084】比較例4

ヘキサメタリン酸ナトリウムをリン酸 ( $P, O_2$  として 61.6%) に変え、その添加量を0.22g ( $P/TiO_2 = 0.20\%$ ) とし、また焼成温度を600℃に変えた以外は、比較例2と同様の処理を行った。

【0085】得られた粉体を粉末X線回折により分析した結果、得られた粉体はアナターズ形酸化チタンのパターンを示した。また、得られた粉体の比表面積測定および透過型電子顕微鏡による観察を実施例1と同様に行ったところ、得られた粉体の比表面積は70m<sup>2</sup>/gであり、平均一次粒子径は約0.02μmであった。さらに、得られた粉体をX線光電子分析【島津製作所、ESCA850M（商品名）】により粒子表面分析を行った結果、 $TiO_2$  : 80.2%,  $P, O_2$  : 19.8%であり、得られた粉体は酸化チタンの粒子表面にかなりのリン酸化物が被覆したものであった。この粉体は、後記の表1に記載の通り、低い光触媒活性しか示せなかった。

【0086】比較例5

ヘキサメタリン酸ナトリウムの添加量を0.50g ( $P/TiO_2 = 0.50\%$ ) に変えた以外は、実施例1と同様の処理を行った。

【0087】得られた粉体を粉末X線回折により分析した結果、得られた粉体はアナターズ形酸化チタンのパターンを示した。また、得られた粉体の比表面積測定および透過型電子顕微鏡による観察を実施例1と同様に行ったところ、得られた粉体の比表面積は55m<sup>2</sup>/gで、平均一次粒子径は約0.03μmであった。

【0088】得られた粉体の組成を蛍光X線分析により分析した結果、 $TiO_2$  : 99.5%,  $P$  : 0.5% であった。この粉体は、後記の表1に記載の通り、低い光触媒活性しか示せなかった。

【0089】比較例6

容器内の水の量を680mlに変え、ヘキサメタリン酸ナトリウムの添加量を0.50g ( $P/TiO_2 = 0.50\%$ ) に変え、さらに硫酸チタンを塩化チタン水溶

50

(8)

特開平10-137593

13

14

液69.6ml (T:O<sub>2</sub> 濃度:430.8g/l)に変えた以外は、実施例1と同様の処理を行った。

【0090】得られた粉体を粉末X線回折により分析した結果、得られた粉体はアナタース形酸化チタンのパターンを示した。また、得られた粉体の比表面積測定および透過型電子顕微鏡による観察を、実施例1と同様に行ったところ、得られた粉体の比表面積は66m<sup>2</sup>/gであり、平均一次粒子径は約0.02μmであった。

【0091】得られた粉体の組成を蛍光X線回折により分析した結果、T:O<sub>2</sub>:99.5%、P:0.5%であった。この粉体は、後記の表1に記載の通り、低い光触媒活性しか示せなかった。

\*【0092】〔光触媒活性評価〕上記実施例1～9および比較例1～6で得られた粉体の光触媒活性を光照射によるエタノール減少率の測定によって評価した。この光照射によるエタノール減少率の測定は、酸化チタン15mg、エタノール100ppmおよび水40mlの反応系で酸素存在下、キセノンランプ(1kW)を25cmの距離から30分間照射し、紫外線照射によるエタノールの減少率を、反応系中の残存エタノール量を測定することによって求める方法である。このエタノール減少率の数値の高い方が試料の光触媒活性が優れている。

【0093】

\* 【表1】

	エタノール減少率 (%)
実施例1	80
実施例2	72
実施例3	74
実施例4	70
実施例5	65
実施例6	67
実施例7	70
実施例8	63
実施例9	66
比較例1	17
比較例2	29
比較例3	26
比較例4	33
比較例5	32
比較例6	31

【0094】表1に示すように、実施例1～9は、比較例1～6に比べて、エタノール減少率が高く、光触媒活性が優れていた。

【0095】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、光触媒活性の優れたアナタース形微粒子酸化チタンを提供することができた。